

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-151373

(43) 公開日 平成9年(1997)6月10日

(51) IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K	19/02	9279-4H	C 0 9 K	19/02
	19/34	9279-4H		19/34
	19/42	9279-4H		19/42
	19/44	9279-4H		19/44
	19/46	9279-4H		19/46

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-310676

(22) 出願日 平成7年(1995)11月29日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 竹内 清文

東京都板橋区高島平1-12-14-103

(72) 発明者 高津 晴義

東京都東大和市仲原3-6-27

(72) 発明者 石田 徳恵

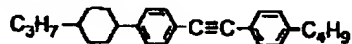
埼玉県上尾市上尾村1089

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 ネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示装置

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 誘電率異方性 $-2 \sim +2$ のトラン系化合物を5種以上含む液晶成分Aを40~80重量%、誘電率異方性 $+2$ 以上の化合物を2種以上含む液晶成分Bを5~60重量%含有し、誘電率異方性が3以上、複屈折率が0.15以上、ネマチック相-等方性液体相転移温度が70℃以上、結晶相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度が-10℃以下であるネマチック液晶組成物。成分Aの代表例としては



成分Bの代表例としては



が挙げられる。

【効果】 本液晶組成物は複屈折率 Δn が大きく、広い温度範囲でネマチック相を示し、電圧保持率と化学的安定性が高く、アクティブ・マトリクス形、ツイステッド・ネマチック又はスーパー・ツイステッド・ネマチック液晶表示装置に使用でき、液晶層と位相差板の複屈折性でカラー表示し、特に大きな Δn により液晶層の厚み d を低減し応答特性を改善し、大情報量の表示特性を提供できる。

1-3

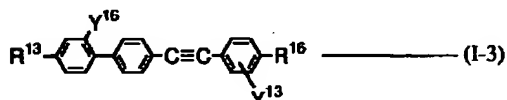
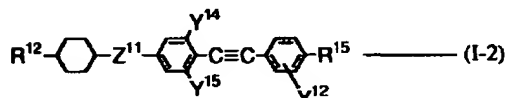
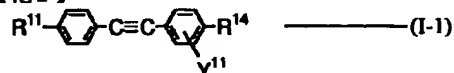
1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 -2~+2の誘電率異方性のトラン系化合物を少なくとも5種以上含む液晶成分Aを40~80重量%の範囲で含有し、+2以上の誘電率異方性の化合物を少なくとも2種以上含む液晶成分Bを5~60重量%の範囲で含有してなる液晶組成物であって、且つ該組成物の誘電率異方性($\Delta\epsilon$)が3以上であり、複屈折率(Δn)が0.15以上であり、ネマチック相-等方性液体相転移温度(T_{N-I})が70℃以上であり、結晶相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度($T-N$)が-10℃以下であることを特徴とするネマチック液晶組成物。

【請求項2】 液晶成分Aとして、(1)一般式(I-1)~(I-3)

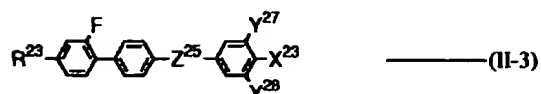
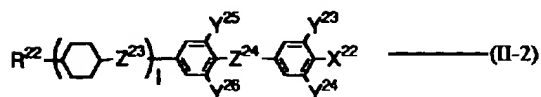
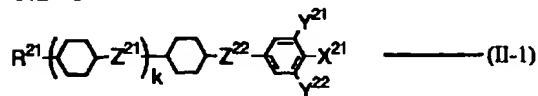
【化1】



(式中、 $R^{11}\sim R^{13}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数2~5の直鎖状アルキル基又はアルケニル基を表わし、 $R^{14}\sim R^{16}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数1~5の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又は $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}-\text{O}-\text{C}_r\text{H}_{2r}$ を表わし、 q 及び r はそれぞれ独立的に1~5の整数を表わし、 $Y^{11}\sim Y^{13}$ はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子又は $-\text{CH}_3$ を表わし、 $Y^{14}\sim Y^{16}$ はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表わし、 Z^{11} は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 又は単結合を表わし、各化合物におけるシクロヘキサン環の水素原子(H)が重水素原子(D)で置換されていても良い。)で表わされる化合物からなる第1群から選ばれる化合物を含有することを特徴とする請求項1記載のネマチック液晶組成物。

【請求項3】 液晶成分Bとして、(2)一般式(II-1)~(II-3)

【化2】



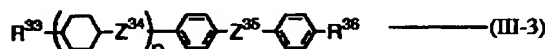
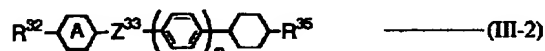
(式中、 $R^{21}\sim R^{23}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数2~

2

7の直鎖状アルキル基、アルケニル基又は $\text{C}_s\text{H}_{2s+1}-\text{O}-\text{C}_t\text{H}_{2t}$ を表わし、 s 及び t はそれぞれ独立的に1~5の整数を表わし、 $X^{21}\sim X^{23}$ はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 又は $-\text{CN}$ を表わし、 $Y^{21}\sim Y^{28}$ はそれぞれ独立的にH又はFを表わし、 $Z^{21}\sim Z^{23}$ はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は $-\text{C}_4\text{H}_8-$ を表わし、 Z^{24} 、 Z^{25} はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表わし、 k 及び l はそれぞれ独立的に0又は1の整数を表わし、各化合物におけるシクロヘキサン環の水素原子(H)は重水素原子(D)で置換されていても良い。)で表わされる化合物からなる第2群から選ばれる化合物を含有することを特徴とする請求項1又は2記載のネマチック液晶組成物。

【請求項4】 液晶成分A及び液晶成分Bの他に、加えることのできる液晶成分Cとして、(3)一般式(III-1)~(III-3)

【化3】



(式中、 $R^{31}\sim R^{33}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数2~7の直鎖状アルキル基又はアルケニル基を表わし、 $R^{34}\sim R^{36}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数1~7の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わし、 $Z^{31}\sim Z^{34}$ はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 又は $-\text{C}_4\text{H}_8-$ を表わし、 Z^{35} は単結合又は $-\text{COO}-$ を表わし、環Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表わし、 m 、 n 及び p はそれぞれ独立的に0又は1の整数を表わす。)で表わされる化合物からなる第3群から選ばれる化合物を含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載のネマチック液晶組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載のネマチック液晶組成物が、透明性電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間において、 $30^\circ\sim 360^\circ$ の範囲でねじれ配向を有することを特徴とする液晶表示装置。

【請求項6】 請求項1、2、3又は4記載のネマチック液晶組成物を用いたアクティブ・マトリクス形液晶表示装置。

【請求項7】 請求項1、2、3又は4記載のネマチック液晶組成物を用いたツイステッド・ネマチック又はスーパー・ツイステッド・ネマチック液晶表示装置。

【請求項8】 カラーフィルター層を有さないで、液晶層と位相差板の複屈折性でカラー表示をすることを特徴

とする請求項5、6又は7記載の液晶表示装置。

【請求項9】 液晶層の厚さが1〜5 μ mであることを特徴とする請求項5、6、7又は8記載の液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気光学的表示材料として有用なネマチック液晶組成物及びこれを用いた液晶表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】液晶表示素子の代表的なものにTN-LCD（ツイステッド・ネマチック液晶表示素子）があり、時計、電卓、電子手帳、ポケットコンピュータ、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータなどに使用されている。一方、OA機器の処理情報の増加に伴い、一画面に表示される情報量が増大しており、シェファ（Scheffer）等[SID '85 Digest, 120頁(1985年)]、あるいは衣川等[SID '86 Digest, 122頁(1986年)]によって、STN（スーパー・ツイステッド・ネマチック）-LCDが開発され、ワードプロセッサ、パーソナルコンピュータなどの高情報処理用の表示に広く普及しはじめている。

【0003】最近、STN-LCDでの応答特性を改善する目的でアクティブアドレッシング駆動方式が提案されている。（Proc.12th International Display Research Conference p.503 1992年）この様な液晶材料として、弾性定数比 K_{33}/K_{11} が1.5前後、誘電率異方性 $\Delta\epsilon$ や粘性が比較的小さいことと併せて、特に複屈折率 Δn が大きいものが要求されている。また、カラーフィルター層を用いないでカラー表示ができる方法として、液晶と位相差板の複屈折性を利用した新規反射型カラー液晶表示方式が提案されている。（テレビジョン学会技術報告 vol.14 No10.p.51 1990年）この様な液晶材料として、光の波長の違いによってより大きな位相差が現れるものがよいことから、特に複屈折率 Δn が大きいものが要求されており、現在も新しい液晶化合物あるいは液晶組成物の提案がなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述のようなSTN-LCDの電気光学特性を改善するには、複屈折率 Δn の大きい液晶材料が必要である。また、電気光学特性がより改善され、液晶材料のより高い化学的安定性、液晶表示の高速応答性及び駆動温度範囲のより広い特性についても必要である。しかし、依然として問題が残されたままである。より具体的には、スメクチック相や結晶相が出現しやすい傾向を有するため、電気光学特性に優れ、且つ広い温度範囲で駆動可能な液晶表示装置を作製することに問題があり、暗い画質を補う目的で付加されたバックライト等に対する耐熱性等に優れることが必要とされている。

【0005】本発明が解決しようとする課題は、上記の

問題を解決あるいはより改善することにより、複屈折率 Δn が大きく、駆動可能な温度範囲が広く、応答性に優れたネマチック液晶組成物を提供することにより、この液晶組成物を構成材料として用いた、電気光学特性の改善された液晶表示装置を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、 $-2 \sim +2$ の誘電率異方性のトラン系化合物を少なくとも5種以上含む液晶成分Aを40〜80重量%の範囲で含有し、 $+2$ 以上の誘電率異方性の化合物を少なくとも2種以上含む液晶成分Bを5〜60重量%の範囲で含有してなる液晶組成物であって、且つ該組成物の誘電率異方性（ $\Delta\epsilon$ ）が3以上であり、複屈折率（ Δn ）が0.15以上であり、ネマチック相-等方性液体相転移温度（ T_{N-I} ）が70℃以上であり、結晶相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度（ T_{N-M} ）が -10 ℃以下であることを特徴とするネマチック液晶組成物を提供する。

【0007】本発明の液晶組成物は、誘電率異方性が $-2 \sim +2$ の範囲にあるトラン系化合物を少なくとも5種以上の液晶成分Aと、誘電率異方性が $+2$ 以上の化合物を少なくとも2種以上の液晶成分Bを含有するものであり、これによって、液晶層の光学異方性を高め、所定のカラー表示を得ることができ、駆動可能な温度範囲特に低温側で広くさせることができる。トラン系化合物は、少なくとも5種以上を必要とし、6〜20種の範囲が好ましく、6〜13種の範囲が特に好ましい。誘電率異方性が $+2$ 以上の化合物は、少なくとも2種以上を必要とし、3〜15種の範囲が好ましい。また、誘電率異方性が $+8 \sim +13$ の化合物、 $+14 \sim +18$ の化合物、 $+18$ 以上の化合物から適時選んで含有させることが好ましく、所定の駆動電圧や応答特性を得ることができる。この場合、 $+8 \sim +13$ の誘電率異方性の化合物は1〜10種の範囲で混合することが好ましく、 $+14 \sim +18$ の化合物は1〜8種の範囲で混合することが好ましく、 $+18$ 以上の化合物は1〜10種の範囲で混合することが好ましい。この効果は、液晶成分Aを40〜80重量%の範囲で、好ましくは40〜70重量%の範囲で、液晶成分Bを5〜60重量%の範囲で、好ましくは20〜60重量%の範囲で含有させることによって、更に特段のものとなる。

【0008】結晶相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度 T_{N-M} は、 -10 ℃以下、好ましくは -20 ℃以下、更に好ましくは -30 ℃以下である。ネマチック相-等方性液体相転移温度 T_{N-I} は、70℃以上、好ましくは80℃以上、更に好ましくは90℃以上である。本発明の液晶組成物は、誘電率異方性が3以上を必要とし、5以上が好ましく、6〜16あるいは17〜28の範囲が好ましい。また、複屈折率 Δn は、0.15以上を必要とし、0.18〜0.28の範囲が特に好まし

い。

【0009】本発明のネマチック液晶組成物は、アクティブ・マトリクス形、ツイスティッド・ネマチックあるいはスーパー・ツイスティッド・ネマチック液晶表示装置に用いることができ、本発明はこのような液晶表示装置をも提供するものである。

【0010】また、透明性電極層を有する少なくとも一方が透明な2枚の基板間において、本発明の液晶組成物の分子が $30^\circ \sim 360^\circ$ の範囲でねじれ配向を有することを特徴とする液晶表示装置をも提供する。ねじれ配向は目的に応じて $30^\circ \sim 360^\circ$ の範囲で選択することができ、 $90^\circ \sim 270^\circ$ の範囲で選択することが好ましく、 $45^\circ \sim 135^\circ$ の範囲又は $180^\circ \sim 260^\circ$ の範囲で選択することが特に好ましい。この場合、透明性電極基板に設けられる配向膜によって得られるプレチルト角は、 $1^\circ \sim 20^\circ$ の範囲で選択することが好ましく、ねじれ角が $30^\circ \sim 100^\circ$ では $1^\circ \sim 4^\circ$ のプレチルト角が好ましく、 $100^\circ \sim 180^\circ$ では $2^\circ \sim 6^\circ$ のプレチルト角が好ましく、 $180^\circ \sim 260^\circ$ では $3^\circ \sim 12^\circ$ のプレチルト角が好ましく、 $260^\circ \sim 360^\circ$ では $6^\circ \sim 20^\circ$ のプレチルト角が好ましい。

【0011】また、本発明のネマチック液晶組成物は、高速応答性のTN-LCDやSTN-LCDに有用であり、カラーフィルター層を用いなくても、液晶層と位相差板の複屈折性でカラー表示をすることができる液晶表示素子に有用なものであり、透過型あるいは反射型の液晶表示素子に用いることができる。本発明はこのような液晶表示装置をも提供するものである。

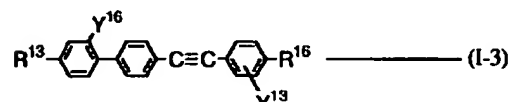
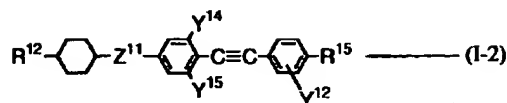
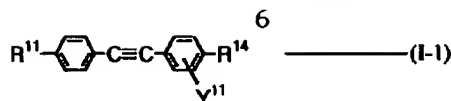
【0012】更に、上記した液晶表示装置において、高速応答性、低い駆動電圧の特性を得る場合には、本発明の液晶組成物の液晶層の厚さを $1 \sim 5 \mu\text{m}$ にして用いることができ、本発明はこのような液晶表示装置をも提供するものである。

【0013】尚、本発明で述べる2より大きい誘電異方性を有する液晶化合物の好ましいものとしては、以下に示すものである。即ち、液晶化合物の化学構造は棒状であり、中央部分が1個から4個の六員環を有したコア構造を有し、中央部分長軸方向の両端に位置する六員環が、液晶分子長軸方向に相当する位置で置換された末端基を有し、両端に存在する末端基の少なくとも一方が極性基であること、即ち例えば-CN、-OCN、-NC、-S、-F、-Cl、-NO₂、-CF₃、-OCF₃、-OCHF₂である化合物である。

【0014】本発明は、上記の液晶組成物を得るのに適した化合物として、液晶成分Aとして、(1)一般式(I-1)～(I-3)

【0015】

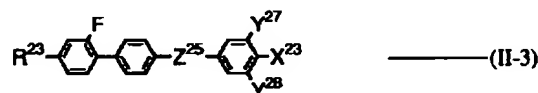
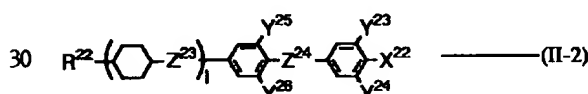
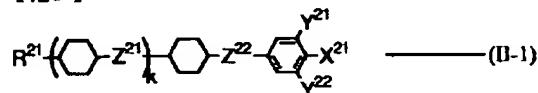
【化4】



- 10 【0016】(式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数2～5の直鎖状アルキル基又はアルケニル基を表わし、 $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{16}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数1～5の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又は $\text{C}_q\text{H}_{2q+1}-\text{O}-\text{C}_r\text{H}_{2r}$ を表わし、 q 及び r はそれぞれ独立的に1～5の整数を表わし、 $\text{Y}^{11} \sim \text{Y}^{13}$ はそれぞれ独立的に水素原子、フッ素原子又は $-\text{CH}_3$ を表わし、 $\text{Y}^{14} \sim \text{Y}^{16}$ はそれぞれ独立的に水素原子又はフッ素原子を表わし、 Z^{11} は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 又は単結合を表わし、各化合物におけるシクロヘキサン環の水素原子(H)が重水素原子(D)で置換されていても良い。)で表わされる化合物からなる第1群から選ばれる化合物を含有することが好ましく、液晶成分Bとして、(2)一般式(II-1)～(II-3)

【0017】

【化5】



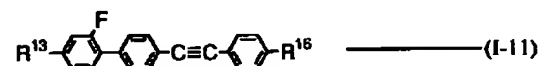
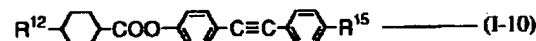
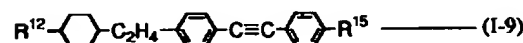
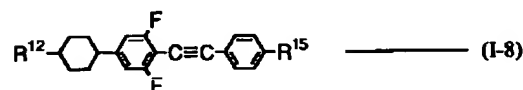
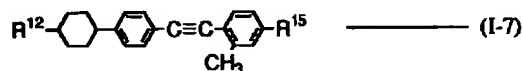
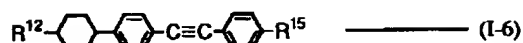
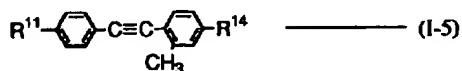
- 40 【0018】(式中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数2～7の直鎖状アルキル基、アルケニル基又は $\text{C}_s\text{H}_{2s+1}-\text{O}-\text{C}_t\text{H}_{2t}$ を表わし、 s 及び t はそれぞれ独立的に1～5の整数を表わし、 $\text{X}^{21} \sim \text{X}^{23}$ はそれぞれ独立的にフッ素原子、塩素原子、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCHF}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 又は $-\text{CN}$ を表わし、 $\text{Y}^{21} \sim \text{Y}^{28}$ はそれぞれ独立的にH又はFを表わし、 $\text{Z}^{21} \sim \text{Z}^{23}$ はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 又は $-\text{C}_4\text{H}_8-$ を表わし、 Z^{24} 、 Z^{25} はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{COO}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{C}-$ を表わし、 k 及び l はそれぞれ独立的に0又は1の整数を表わし、各化合物におけるシクロヘキサン環の水素原子(H)は重水素原子(D)で置換されていても良い。)で表わされる化合物からなる第2群から選ばれる化合物を含有することが好ましい。

- 50 【0019】本発明に係わる一般式(I-1)～(I-3)で表わされる化合物は、より具体的には一般式(I-4)～

(I-11)

【0020】

【化6】

*
第1表

No.	構造式	m.p.	c.p.
1-1	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	61.4	—
1-2	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_2\text{H}_5$	99	89
1-3	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$	87	201
1-4	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ CH_3	65	163
1-5	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{F})_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	103	198
1-6	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	135	185

【0024】本発明の液晶組成物は、液晶成分Aとして、(1)一般式(I-1)～(I-3)で表わされる化合物からなる第1群から選ばれる化合物を含有することで、複屈折率 Δn が大きく、粘度が小さく、比抵抗や電圧保持率が高いという特徴を有する。特に、一般式(I-4)～(I-8)の化合物はこの効果に優れている。具体的には、 R^{11} がアルキル基で R^{14} が炭素原子数1～5のアルキル基又はアルコキシ基の化合物が好ましい。また、 R^{15}

*【0021】(式中、 $R^{11} \sim R^{16}$ は前記におけると同じ意味を表わす。)で表わされる化合物群であり、これらから選ばれる化合物を用いることがより好ましい。これらの化合物の誘電率異方性は $-2 \sim +2$ の範囲である。下記第1表では、その代表的な化合物例(No. 1-1～1-6)の相転移温度を示す。

【0022】尚、下記表中、m.p.は結晶相から液晶相又は等方性液体相に相転移する温度を、c.p.は液晶相から等方性液体相に相転移する温度をそれぞれ表わし、いずれも「℃」を表わす。また、各化合物は、蒸留、カラム精製、再結晶等の方法を用いて不純物を除去し、充分精製したものを使用した。

【0023】

【表1】

※¹²がアルキル基又はアルケニル基で R^{15} が炭素原子数1～5のアルキル基又はアルコキシ基の化合物が好ましい。複屈折率 Δn が大きく、粘度が小さい化合物は、アルケニル基が $\text{CH}_2=\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_u$ ($u=0, 2$)の化合物、連結基 Z^{11} が単結合である化合物であり、これらは特に好ましい。このことは、液晶成分B、Cについても同様である。

【0025】また、一般式(I-4)～(I-8)で表わされ

る化合物の R^{14} 及び R^{15} がアルコキシアルキル基を有している化合物を含有することによって、より大きなプレチルト角を形成できる液晶表示素子を提供することができる。このようなプレチルト角を改善した本発明のネマチック液晶組成物は、バックライトの放熱によるリバースチルトの発生、あるいはSTN-LCDにおけるストライプ・ドメインの発生を顕著に抑えることができ、表示品位や作製歩留まりを向上させることができる。

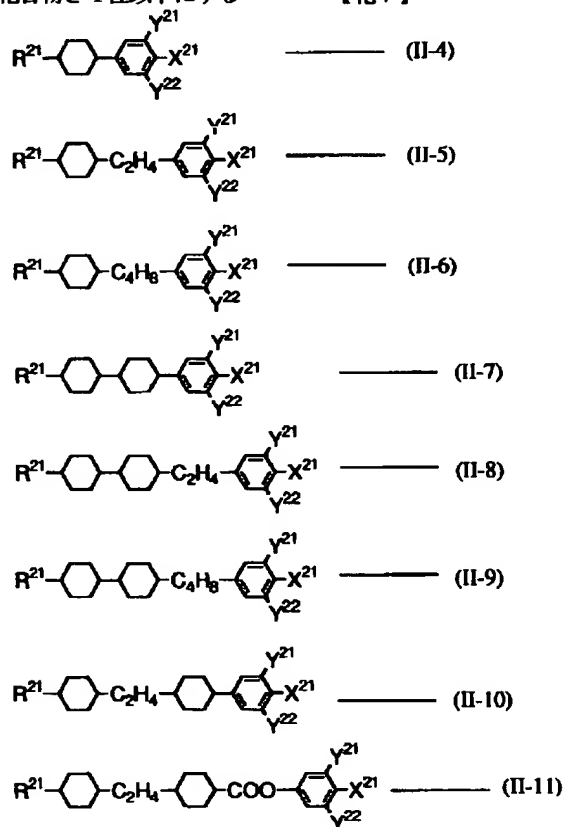
【0026】本発明の液晶組成物は、液晶成分Aとしてトラン系の化合物を5種以上含有させることを特徴とし

*と、相溶性に問題を生じるからである。例えば、結晶相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度 T_{NI} が -25°C 以下と低くても、 -25°C での低温保存で析出を生じ易く、安定したネマチック相を形成することを困難にしている。本発明はこの様な問題に特に有用である。

【0027】本発明に係わる(2)一般式(II-1)～(II-3)で表わされる化合物からなる第2群から選ばれた化合物としては、より具体的には一般式(II-4)～(II-21)

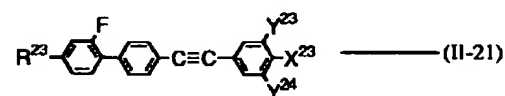
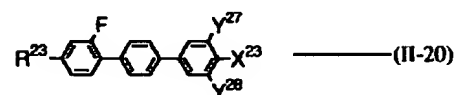
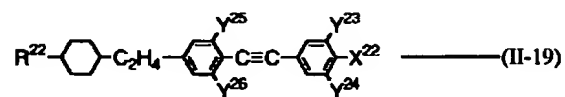
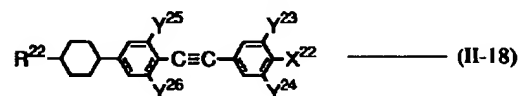
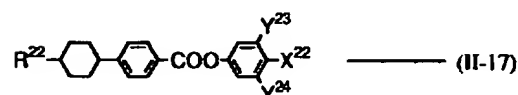
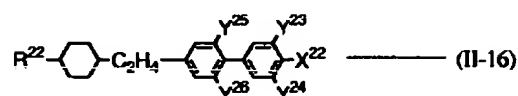
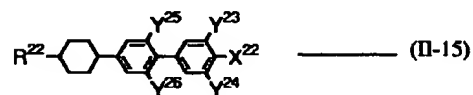
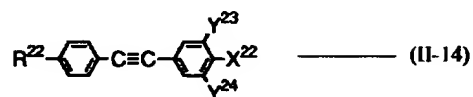
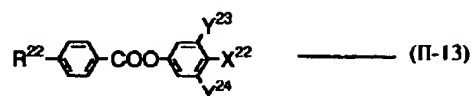
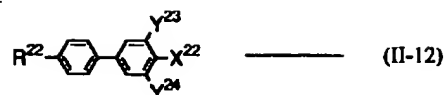
【0028】

【化7】



【0029】

※ ※【化8】



【0030】(式中、 $R^{21} \sim R^{23}$ 、 $Y^{21} \sim Y^{28}$ 、 $X^{21} \sim X^{23}$ は前記における同じ意味を表わす。)で表わされる化合物であり、これらの誘電率異方性は+2以上である。第2表は、その代表的な化合物例(N o. 2-1~2-16)であり、その相転移温度を示す。

【0031】尚、下記表中、m. p. は結晶相から液晶相又は等方性液体相に相転移する温度を、c. p. は液晶相*

*から等方性液体相に相転移する温度をそれぞれ表わし、いずれも「℃」を表わす。また、各化合物は、蒸留、カラム精製、再結晶等の方法を用いて不純物を除去し、充分精製したものを使用した。

【0032】

【表2】

第2表

No.	構造式	m.p.	c.p.
2-1		49	—
2-2		19	—
2-3		34	237
2-4		60	70
2-5		23	89
2-6		44	83
2-7		41	29
2-8		70	18
2-9		4	—
2-10		41	35

【0033】

* * 【表3】

(続)

第2表

No.	構造式	m.p.	c.p.
2-11		63.7	89.3
2-12		101	203
2-13		73	124
2-14		96	146
2-15		102	159
2-16		49	119

【0034】本発明の液晶組成物は、(2)一般式(II※50※-1)～(II-3)の化合物からなる第2群から選ばれる化

15

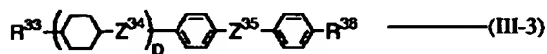
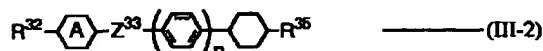
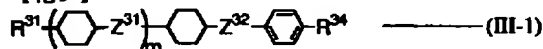
合物を含有することで、駆動電圧を低減させることができ、粘度が比較的小さく、比抵抗や電圧保持率が比較的高いという特徴を有する。特に、一般式 (II-4) ~ (II-10)、一般式 (II-12) ~ (II-16) の化合物はこの効果に優れている。また、一般式 (II-13)、(II-15)、(II-17) ~ (II-21) の化合物は、0.5 ~ 30% と少量の添加によってこの効果を得ることができ、優れている。

【0035】より具体的には、 R^{21} は炭素原子数が2 ~ 5のアルキル基又はアルケニル基が好ましく、特にアルケニル基を有する化合物を少なくとも1種以上含有させることが好ましい。 R^{22} は炭素原子数2 ~ 5のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシ基の化合物が好ましい。

【0036】本発明は更に上記ネマチック液晶組成物において、液晶成分A及び液晶成分Bの他に加えることができる液晶成分Cとして、(3)一般式 (III-1) ~ (III-3)

【0037】

【化9】



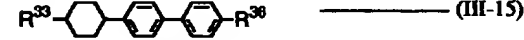
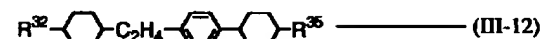
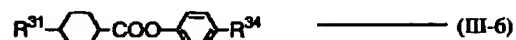
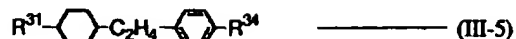
【0038】(式中、 $R^{31} \sim R^{33}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数2 ~ 7の直鎖状アルキル基又はアルケニル基を表わし、 $R^{34} \sim R^{36}$ はそれぞれ独立的に炭素原子数1 ~ 7の直鎖状アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基又はアルケニルオキシ基を表わし、 $Z^{31} \sim Z^{34}$ はそれぞれ独立的に単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4-$ 又は $-\text{C}_4\text{H}_8-$ を表わし、 Z^{35} は単結合又は $-\text{COO}-$ を表わし、環Aはシクロヘキサン環又はシクロヘキセン環を表わし、 m 、 n 及び p はそれぞれ独立的に0又は1の整数を表わす。)で表わされる化合物からなる第3群から選ばれる化合物を含有することができる。

【0039】本発明の液晶組成物は、液晶成分Cとして、(3)一般式 (III-1) ~ (III-3) の化合物からなる第3群から選ばれる化合物を含有することで、粘度を低減させることができ、比抵抗や電圧保持率が比較的高いという特徴を有する。特に、下記一般式 (III-4) ~ (III-15)

【0040】

【化10】

16



【0041】(式中、 $R^{31} \sim R^{36}$ は前記におけると同じ意味を表わす。)で表わされる化合物が好ましく、 $R^{31} \sim R^{33}$ がアルケニル基である化合物を少なくとも1種以上含有させることにより好ましい効果が得られる。一般式 (III-4) ~ (III-11) 及び一般式 (III-13) の化合物は、3 ~ 30% と少量の添加によってこの効果を得ることができる。

【0042】本発明の液晶組成物は、上記一般式 (I-1) ~ (III-3) で表わされる化合物以外にも、液晶組成物の特性を改善するために、液晶化合物として認識される通常のネマチック液晶、スメクチック液晶、コレステリック液晶などを含有していてもよい。しかしながら、これらの化合物を多量に用いることはネマチック液晶組成物の特性が低減することになるので、添加量は得られるネマチック液晶組成物の要求特性に応じて制限されるものである。

【0043】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳述するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、以下の実施例の組成物における「%」は「重量%」を意味する。

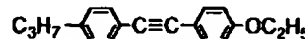

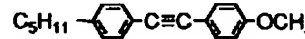
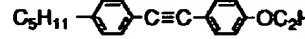
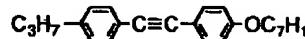

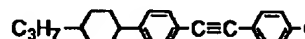
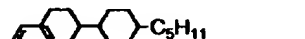
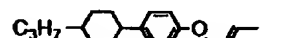
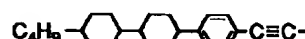


【0044】組成物の化学的安定性は、液晶組成物2gをアンブル管に入れ、真空脱気後窒素置換の処理をして封入し、150℃、1時間の加熱促進テストを行い、この液晶組成物の電圧保持率を測定した。実施例中、測定

17

した特性は以下の通りである。

【0045】

T_{N-I} : ネマチック相-等方性液体相転移温度(℃)T_{→N} : 固体相又はスメクチック相-ネマチック相転移温度(℃)V_{th} : セル厚6μmのTN-LCDを構成した時のしきい値電圧(V)*
ネマチック液晶組成物 No.3-1

	7.0重量%
	9.0重量%
	14.0重量%
	9.0重量%
	7.0重量%
	8.0重量%
	8.0重量%
	5.0重量%
	5.0重量%
	3.0重量%
	12.0重量%
	13.0重量%

【0048】からなるネマチック液晶組成物No. 3-1を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T_{N-I} : 92.0 ℃T_{→N} : -40. ℃V_{th} : 2.28 V

γ : 1.12

Δε : 6.0

Δn : 0.220

η : 17.8 c. p.

【0049】このネマチック液晶組成物は、しきい値電圧が低く、急峻性も文献『高速液晶技術』(63頁、(株)シーエムシー社出版)中に示された液晶表示の光学的急峻性の限界値である1.12と同じ値を示してい ※50

18

* γ : 飽和電圧(V_{sat})とV_{th}の比

Δε : 誘電異方性

Δn : 複屈折率

η : 20℃での粘度(c. p.)

【0046】(実施例1)

【0047】

【化11】

※る。従って、このNo. 3-1の液晶組成物は高時分割駆動に有用であることが理解できる。

40 【0050】更にまた、セル厚dが2.3μmのTN-LCDを構成してその表示特性を測定したところ、しきい値電圧が1.89V、応答速度が0.8msecを示す液晶表示装置が得られた。

















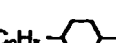

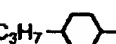





【0051】(実施例2)

【0052】

【化12】

19

ネマチック液晶組成物 No.3-2

C_3H_7 -  -C≡C-  -OC ₂ H ₅	9.0重量%
C_4H_9 -  -C≡C-  -OC ₂ H ₅	9.0重量%
C_5H_{11} -  -C≡C-  -OCH ₃	9.0重量%
C_5H_{11} -  -C≡C-  -OC ₂ H ₅	9.0重量%
C_5H_{11} -  -C≡C-  -OC ₂ H ₅ CH ₃	8.0重量%
 -  -C ₃ H ₇	12.0重量%
 -  -CN	10.0重量%
 -  -F CN	10.0重量%
 -  -F CN	12.0重量%
C_2H_5 -  -  -COO-  -F CN	6.0重量%
C_3H_7 -  -  -COO-  -F CN	6.0重量%

【0053】からなるネマチック液晶組成物No. 3-2を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T_{N-I}	:	80.1	℃
$T \rightarrow N$:	-60.	℃
V_{th}	:	1.31	V
$\Delta\epsilon$:	13.4	
Δn	:	0.200	

【0054】また、セル厚dが2.5μmのTN-LCDを構成してその表示特性を測定したところ、しきい値電圧が1.10V、応答速度が0.6msecを示す液晶表示装置が得られた。

【0055】このネマチック液晶組成物にカイラル物質「S-811」（メルク社製）を添加して混合液晶を調製した。一方、対向する平面透明電極上に「サンエバー610」（日産化学社製）の有機膜をラビングして配向膜を形成し、ツイスト角220度のSTN-LCD表示用セルを作製した。上記の混合液晶をこのセルに注入して液晶表示装置を構成し、表示特性を測定した。その結果、しきい値電圧が低く、高時分割特性に優れ、速応答性が改善されたSTN-LCD表示特性を示す液晶表示装置が得られた。

【0056】なお、カイラル物質はカイラル物質の添加による混合液晶の固有らせんピッチPと表示用セルのセル厚dが、 $\Delta n \cdot d = 0.85$ 、 $d/P = 0.53$ とな

20
















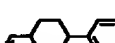


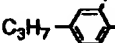


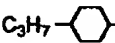


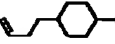

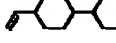

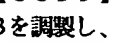

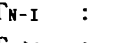

るように添加した。

【0057】（実施例3）

【0058】

【化13】

ネマチック液晶組成物 No.3-3

C_3H_7 -  -C≡C-  -CH ₃	5.0重量%
C_3H_7 -  -C≡C-  -C ₂ H ₅	5.0重量%
10 C_3H_7 -  -C≡C-  -C ₄ H ₉	5.0重量%
C_5H_{11} -  -C≡C-  -C ₂ H ₅	5.0重量%
C_3H_7 -  -C≡C-  -OC ₂ H ₅	10.0重量%
C_5H_{11} -  -C≡C-  -F F	10.0重量%
 -  -C≡C-  -F F	10.0重量%
20 C_3H_7 -  -  -C≡C-  -F F	10.0重量%
C_3H_7 -  -  -C≡C-  -CH ₃	5.0重量%
 -  -C≡C-  -CH ₃	5.0重量%
C_3H_7 -  -  -F F	5.0重量%
C_3H_7 -  -  -F F	5.0重量%
30  -  -OCF ₃	10.0重量%
 -  -F F	10.0重量%

【0059】からなるネマチック液晶組成物No. 3-3を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T_{N-I}	:	88.0	℃
$T \rightarrow N$:	-50.	℃
V_{th}	:	2.27	V
$\Delta\epsilon$:	5.0	
Δn	:	0.200	
η	:	16.5	c. p.

テスト前の電圧保持率 : 99.5%

加熱促進テスト後電圧保持率 : 98.0%

【0060】このネマチック液晶組成物は加熱促進テスト後の電圧保持率が高いことから、熱に安定であることが理解できる。またこの組成物を構成材料とするアクティブ・マトリクス液晶表示装置を作製したところ、漏れ電流が小さくフリッカの発生しない優れたものであるこ

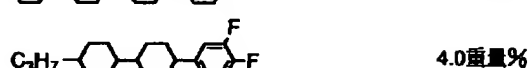
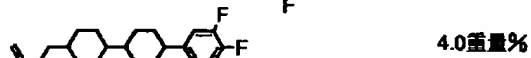
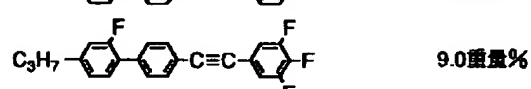
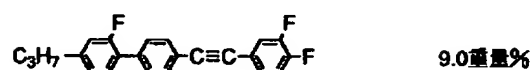
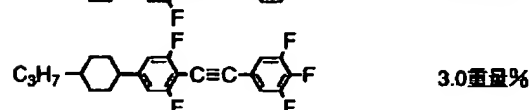
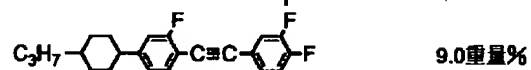
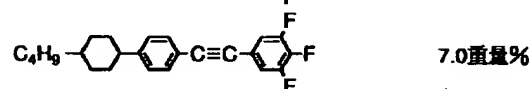
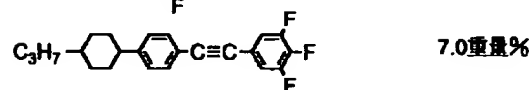
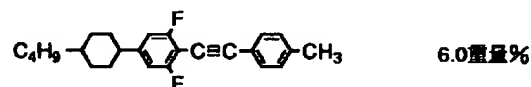
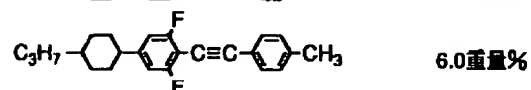
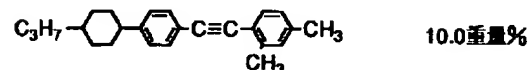
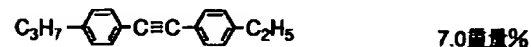
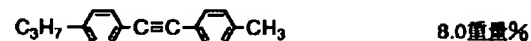
とが確認できた。

【0061】(実施例4)

【0062】

【化14】

ネマチック液晶組成物 No.3-4



【0063】からなるネマチック液晶組成物 No. 3-4 を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T_{N-I} : 98.1 °C

T_{NI} : -35. °C

V_{th} : 1.99 V

γ : 1.12

$\Delta\epsilon$: 7.9

Δn : 0.230

10 η : 23.0 c. p.

テスト前の電圧保持率 : 99.4%

加熱促進テスト後電圧保持率 : 98.1%

【0064】このネマチック液晶組成物は加熱促進テスト後の電圧保持率が高いことから、熱に安定であることが理解できる。またこの組成物を構成材料とするアクティブ・マトリクス液晶表示装置を作製したところ、漏れ電流が小さくフリッカの発生しない優れたものであることが確認できた。






































20 【0065】このネマチック液晶組成物は、しきい値電圧が低く、急峻性も文献『高速液晶技術』(63頁、(株)シーエムシー社出版)中に示された液晶表示の光学的急峻性の限界値である1.12と同じ値を示している。従って、高時分割駆動に有用であることが理解できる。

【0066】(実施例5)

【0067】

【化15】

ネマチック液晶組成物 No.3-5

C_3H_7 -  -C≡C-  -OC ₂ H ₅	11.0重量%
C_4H_9 -  -C≡C-  -OC ₂ H ₅	11.0重量%
C_3H_{11} -  -C≡C-  -OCH ₃	11.0重量%
C_3H_{11} -  -C≡C-  -OC ₂ H ₅	11.0重量%
C_3H_7 -  -  -C≡C-  -C ₂ H ₅	6.0重量%
C_3H_7 -  -  -C≡C-  -C ₃ H ₇	5.0重量%
 -  -  -C ₃ H ₇	5.0重量%
C_3H_7 -  -C ₂ H ₄ -  -C ₂ H ₅	5.0重量%
 -  -  -  -CH ₃	4.0重量%
C_3H_7 -  -C ₂ H ₄ -  -  -C ₂ H ₅	4.0重量%
C_3H_7 -  -  -C ₅ H ₁₁	2.0重量%
C_3H_7 -  -  -  -F	10.0重量%
C_5H_{11} -  -  -  -F	10.0重量%
C_3H_7 -  -  -C≡C-  -F	5.0重量%

【0068】からなるネマチック液晶組成物No. 3-5を調製し、この組成物の諸特性を測定した。結果は以下の通りであった。

T _{N-I}	: 90.3	℃
T _{→N}	: -40.	℃
V _{th}	: 2.40	V
Δε	: 3.9	
Δn	: 0.222	
η	: 14.9	c. p.

テスト前の電圧保持率 : 99.6%

加熱促進テスト後電圧保持率 : 98.4%

【0069】このネマチック液晶組成物は加熱促進テスト後の電圧保持率が高いことから、熱に安定であることが理解できる。またこの組成物を構成材料とするアクティブ・マトリクス液晶表示装置を作製したところ、漏れ電流が小さくフリッカの発生しない優れたものであることが確認できた。

【0070】また、セル厚dが2.2μmのTN-LCDを構成してその表示特性を測定したところ、しきい値電圧が*50

*2.01V、応答速度が0.5msecを示す液晶表示装置が得られた。

【0071】(実施例6) No. 3-1~3-5のネマチック液晶組成物の複屈折率の波長分散を測定したところ、光の波長650nmに対する400nmでの比が1.15以上であった。この液晶材料は、光の波長の違いによってより大きな位相差が現れていることから、カラーフィルター層を用いなくてカラー表示を行う、液晶と位相差板の複屈折性を利用した新規反射型カラー液晶表示方式に有用なものである。

【0072】

【発明の効果】本発明のネマチック液晶組成物は、複屈折率Δnが大きく、広い温度範囲でネマチック相を示し、また、電圧保持率が高く、化学的安定性が高いことが明らかである。従って、本発明のネマチック液晶組成物は、アクティブ・マトリクス形、ツイステッド・ネマチックあるいはスーパー・ツイステッド・ネマチック液晶表示装置に用いることができる。また、液晶層と位相差板の複屈折性でカラー表示をする液晶表示素子を

(14)

特開平9-151373

25

26

提供することができる。特に、大きな複屈折率により液晶層の厚みdを低減でき応答特性を改善でき、特に情報

量の多い表示特性を提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 2 F 1/13

5 0 0

G 0 2 F 1/13

5 0 0